

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-066333

(43)Date of publication of application : 05.03.2002

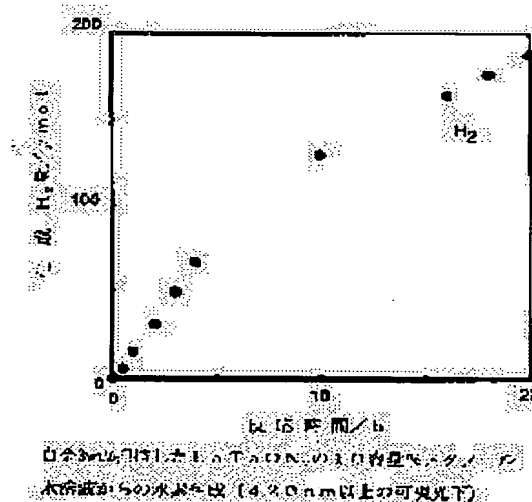
(51)Int.Cl. B01J 35/02  
B01J 27/24  
C01G 23/00

(21)Application number : 2000-256681 (71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP  
(22)Date of filing : 28.08.2000 (72)Inventor : DOUMEN KAZUNARI  
HARA YUKIKAZU  
NOMURA JUNKO

**(54) PHOTOCATALYST COMPRISING METAL OXYNITRIDE HAVING RESPONSIVENESS TO VISIBLE LIGHT****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photocatalyst active to visible light and comprising an oxynitride containing at least one transiting metal and to provide a photocatalyst for the decomposition of water.

**SOLUTION:** The photocatalyst comprises an oxynitride containing at least one transition metal and further containing at least one element selected from the group consisting of the alkali metals, the alkaline earth metals and the group IIIB metals. The transition metal is selected from the group consisting of La, Ta, Nb, Ti and Zr. The further contained metal is selected from the group consisting of Ca, Sr, Ba, Na, K and Rb.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-66333

(P2002-66333A)

(43) 公開日 平成14年3月5日(2002.3.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 4 7
27/24		27/24	M 4 G 0 6 9
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	C

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-256681(P2000-256681)

(22) 出願日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 堂免 一成

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学 資源化学研究所内

(72) 発明者 原 亨和

神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工業大学 資源化学研究所内

(74) 代理人 100110168

弁理士 宮本 晴規

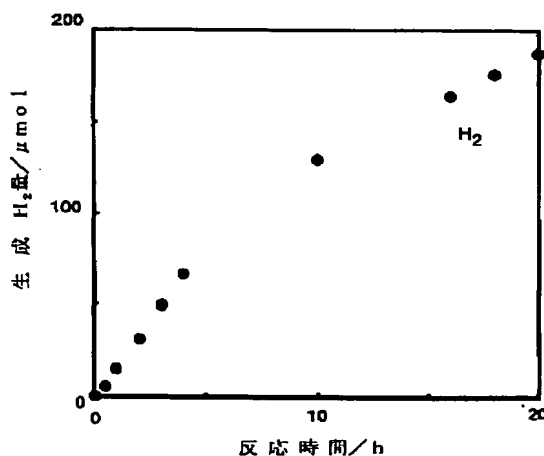
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可視光応答性を有する金属オキシナイトライドからなる光触媒

(57) 【要約】

【課題】 可視光応答性を有する光触媒の提供

【解決手段】 少なくとも1つの遷移金属および更にアルカリ、アルカリ土類及びIIIB族の金属からなる群から選択される少なくとも1つ元素を含むオキシナイトライドからなる光触媒。遷移金属はLa、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択され、更に含まれる金属はCa、Sr、Ba、Na、K、Rbからなる群から選択される。



白金3wt%担持したLaTaON<sub>2</sub>の10容量%メタノール水溶液からの水素生成 (420nm以上の可視光下)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる光触媒。

【請求項2】 遷移金属はLa、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項1に記載のオキシナイトライドからなる光触媒。

【請求項3】 アルカリ、アルカリ土類及びIIIB族の金属からなる群から選択される少なくとも1つ元素を更に含むことを特徴とする請求項1または2に記載のオキシナイトライドからなる光触媒。

【請求項4】 更に含まれる金属はCa、Sr、Ba、Na、K、Rbからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項3に記載のオキシナイトライドからなる光触媒。

【請求項5】 遷移金属からなる助触媒を担持させたことを特徴とする請求項1、2、3または4に記載のオキシナイトライドからなる光触媒。

【請求項6】 助触媒がPtであることを特徴とする請求項5に記載のオキシナイトライドからなる光触媒。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のオキシナイトライド光触媒からなる光分解用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な光触媒に関する。特に少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる可視光活性な光触媒および水の分解用光触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光で触媒反応を行う技術としては、光触媒能を有する固体化合物に光を照射し、生成した励起電子やホールで反応物を酸化、あるいは還元して目的物を得る方法が既に知られている。中でも、水の光分解反応は光エネルギー変換の観点から興味を持たれている。また、水の光分解反応に活性を示す光触媒は、光吸収、電荷分離、表面での酸化還元反応といった機能を備えた高度な光機能材料と見ることができる。工藤、加藤等は、タンタル酸アルカリ、アルカリ土類等が、水の完全光分解反応に高い活性を示す光触媒であることを多くの先行文献を挙げて説明している〔例えば、Catal. Lett., 58(1999), 153-155, Chem. Lett., (1999), 1207, 表面, Vol. 36, No. 12(1998), 625-645 (文献Aという)〕。前記文献Aにおいては、水を水素または／および酸素に分解する反応を進めるのに有用な光触媒材料について解説しており、水の還元による水素生成反応、または酸化による酸素生成反応および水の完全光分解反応用光触媒についての多くの示唆をしている。また、白金、NiOなどの助触媒を担持した光触媒などについても言及している。

【0003】しかしながら、ここで解説されているものは、非金属としては酸素を含むものが主である。また、

多くの固体光触媒は価電子帯と伝導帯の間にある禁制帯の幅、即ち、バンドギャップエネルギーが大きいため(> 3 eV)、低いエネルギーの可視光(エネルギー: 3 eV未満)で作動することができない。一方、バンドギャップエネルギーが小さく、可視光で電子、ホールを生ずることのできる従来の固体光触媒のほとんどは水の光分解反応等の反応条件下で不安定である。例えばCdS、Cu-ZnS等はバンドギャップは2.4 eVであるが酸化的な光腐食作用を受けるため、触媒反応が限定されている。地表に到達する太陽光のほとんどはエネルギーの小さい可視光であり、太陽光で効率的に多様な触媒反応を進行させるためには可視光で作動しかつ安定な光触媒が必要不可欠である。しかしながら上述のように従来の技術で満足できるものは存在しない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記したように地表で利用できる太陽光のほとんどは可視光であるため、可視光で励起電子とホールを生成でき、かつ種々の反応(酸化および還元)で安定な光触媒を提供することが本発明の課題である。従来の安定な光触媒のほとんどは金属酸化物、すなわち非金属元素として酸素を含むものである。このようなものでは、伝導帯及び価電子帯のエネルギー的な位置関係は酸素の価電子(O2p)軌道のエネルギーによって大きく支配されるため、バンドギャップエネルギーが小さく、可視光で光触媒機能を発現させることができなかった。そこで、本発明者らは、価電子のエネルギーが酸素より高い元素を金属と化合させ、それらの価電子軌道を混成させた場合、価電子帯のエネルギー的位置が高くなり、バンドギャップエネルギーは小さくすることができ、このような化合物として光触媒反応条件下で安定であるものを見出すことができれば、可視光で作動する新しい光触媒を創出するものと考えた。そこで、窒素原子の価電子は酸素原子のそれに比べ高いエネルギーをもつため、窒素原子を含有する金属化合物のバンドギャップエネルギーは金属酸化物のそれに比べ小さくすることができ、適切な量の窒素原子と結合した金属及び金属化合物は長波長の可視光の吸収によって励起電子とホールを生成することが可能となり、可視光で作動する光触媒となると考え、更に水の光分解等の反応条件下でも安定である化合物を見出すべく鋭意検討する中で、少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる化合物が光触媒として機能することを発見し前記課題を解決した。その化合物の多くはペロブスカイト結晶構造を取り、安定性の効果はこれによるものと推測できる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも1つの遷移金属を含むオキシナイトライドからなる光触媒である。好ましくは、遷移金属がLa、Ta、Nb、Ti、Zrからなる群から選択される少なくとも1つであ

ることを特徴とする前記オキシナイトライドからなる光触媒であり、より好ましくは、アルカリ、アルカリ土類及びIIIB族の金属からなる群から選択される少なくとも1つの元素を更に含むことを特徴とする前記各のオキシナイトライドからなる光触媒であり、更に好ましくは、前記更に含まれる金属元素はCa、Sr、Ba、Na、K、Rbからなる群から選択される少なくとも1つであることを特徴とする前記のオキシナイトライドからなる光触媒であり、一層好ましくは、遷移金属からなる助触媒を担持させたことを特徴とする前記各オキシナイトライドからなる光触媒であり、より一層好ましくは、助触媒がPtであることを特徴とする前記オキシナイトライドからなる光触媒である。本発明の第2は、前記各オキシナイトライド光触媒を水の還元による水素生成反応または水の酸化による酸素の生成反応用の光触媒（光分解用触媒）である。

#### 【0006】

【本発明の実施の態様】本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明は金属化合物と含窒素化合物との反応によって可視光で光触媒能を有する上記窒素原子を含む金属化合物をえるものである。原料金属化合物としては金属酸化物、金属塩、金属錯体を用い、これらの単体、あるいは混合物をアンモニア、アンモニウム塩、ヒドラジン、窒素、金属窒化物、金属アミド、金属アンミン錯体等の含窒素化合物と反応させることによって本発明の光触媒能を持つ化合物を合成できる。特に、金属酸化物とアンモニアとの反応が本発明の光触媒の合成方法として有利である。この反応ではアンモニアは、還元剤と窒素化試薬として働く。アンモニアの供給速度は、反応温度に依存する。すなわち温度が高ければ、供給速度も増大する。反応温度は673～1473Kの範囲である。

#### 【0007】

##### 【実施例】実施例1

塩化タンタル $TaCl_5$  9.33gとメタノール150gを混合し溶解させ、これにエチレングリコール150gとクエン酸80.00gを添加させ室温で完全に溶かしきった。硝酸ランタン・6水和物 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  11.28gを添加して403Kで攪拌しながら溶解させた。さらに、623Kで熱処理を行い炭化させた後、大気中923Kで2時間熱処理を行いLaとTaの複合酸化物前駆体を得た。この前駆体を、流速 $1dm^3/分$ のアンモニア気流中下、昇温速度 $1K/分$ で1123K間まで昇温した後、この温度で20時間保ち、その後He気流中下で室温まで急冷することによりLaとTaを含むオキシナイトライドを合成した。

【0008】助触媒であるPtはテトラアンミンジクロロ白金 $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ を湯浴上で上記材料に含浸させ、更に573Kで2時間の水素還元によって担持した、助触媒の含浸量は、0.1～5重量% (wt%) の範囲で変更できる。焼成後の材料のX線回折を図1に示す。図中

の回折ピークはすべて $LaTaO_{N_2}$ に帰属され、ペロブスカイト構造の $LaTaO_{N_2}$ の生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を図2に示す。図2より、上記材料は650nmまでの可視光を吸収することがわかった。図3に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液 $0.200dm^3$ に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300Wキセノンランプを用い、420nm以下の波長光をカットする波長フィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、図4に上記材料0.2gを $0.01mol \cdot dm^{-3}$   $AgNO_3$ 水溶液 $0.200dm^3$ に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

【0009】以上のことから、 $LaTaO_{N_2}$ は420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。因みに、アンモニア気流中で処理をしないLaとTaの複合酸化物 $LaTaO_4$ に白金助触媒を担持させたものは、可視光下において前記酸素の一部を窒素で置き換えた光触媒と同様の条件の下で反応を試みたが水素も酸素も生成しなかった。このことから、 $LaTaO_4$ の酸素の一部を窒素に置き換えたことにより、可視光光活性を持ち、かつ光反応条件において置換前の元の安定性が維持された構造の化合物の生成が推測される。該化合物中のN含有量は $LaTaO_{N_2}$ の整数比を含め、多少の増減の幅がある。

#### 【0010】実施例2

塩化タンタル $TaCl_5$  12.93gとメタノール $CH_3OH$  150gを混合し溶解させ、これにエチレングリコール $HOCH_2CH_2OH$  150gとクエン酸 $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$  80.00gを添加させ室温で完全に溶かしきった。炭酸カルシウム $CaCO_3$  3.61gを添加して403Kで攪拌しながら溶解させた。さらに、623Kで熱処理を行い炭化させた後、大気中923Kで2時間熱処理を行いCaとTaの複合酸化物前駆体を得た。この前駆体を、流速 $1dm^3/分$ のアンモニア $NH_3$ 気流中下、昇温速度 $1K/分$ で1123Kまで昇温した後、この温度で20時間保ち、その後He気流中下で室温まで急冷することにより材料CaとTaを含むオキシナイトライドを合成した。助触媒であるPtはテトラアンミンジクロロ白金 $Pt(NH_3)_4Cl_2$ を湯浴上で上記材料に含浸させ、更に573Kで2時間の水素還元によって担持した、助触媒の含浸量は、0.1～5wt%の範囲で変更できる。

【0011】焼成後の材料のX線回折を図5に示す。図中の回折ピークはすべて $CaTaO_{N_2}$ に帰属され、 $CaTaO_{N_2}$ の生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を図6に示す。図6より、上記材料は570nmまでの可視光を吸収することがわかった。図7に上記の通り白金3wt%担

持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液0.200dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化をに示す。光源は300Wキセノンランプを用い、420nm以下の波長光をカットする波長フィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、図8に上記材料0.2gを0.01mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液 0.200dm<sup>3</sup> に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

【0012】以上のことから、CaTaO<sub>2</sub>Nは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。因みに、アンモニア気流中で処理をしないCaとTaの複合酸化物Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に白金助触媒を担持させたものは、可視光下において前記酸素の一部を窒素で置き換えた光触媒と同様の条件の下で反応を試みたが水素も酸素も生成しなかった。このことから、Ca<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の酸素の一部を窒素に置き換えたことにより、可視光活性を持ち、かつ光反応条件において置換前の元の安定性が維持された構造の化合物の生成が推測される。該化合物中のN含有量はCaTaO<sub>2</sub>Nの整数比を含め、多少の増減の幅がある。

#### 【0013】実施例3

塩化タンタルTaCl<sub>5</sub> 11.04gとメタノールCH<sub>3</sub>OH150gを混合し溶解させ、これにエチレングリコールHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH150gとクエン酸 H<sub>3</sub>COOCCH<sub>2</sub>C(OH)(COOH)CH<sub>2</sub>COOH80.00gを添加させ室温で完全に溶かしきった。炭酸ストロンチウムSrCO<sub>3</sub> 4.55gを添加して403Kで攪拌しながら溶解させた。さらに、623Kで熱処理を行い炭化させた後、大気中923Kで2時間熱処理を行いSrとTaの複合酸化物前駆体を得た。この前駆体を、流速1dm<sup>3</sup>/分のアンモニアNH<sub>3</sub>気流中下、昇温速度1K/分で1123Kまで昇温した後、この温度で20時間保ち、その後He気流中下で室温まで急冷することにより材料SrとTaを含むオキシナイトライドを合成した。助触媒であるPtはテトラアンミンジクロロ白金Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を湯浴上で上記材料に含浸させ、更に573Kで2時間の水素還元によって担持した、助触媒の含浸量は、0.1~5wt%の範囲で変更できる。

【0014】焼成後の材料のX線回折を図9に示す。図中の回折ピークはすべてSrTaO<sub>2</sub>Nに帰属され、SrTaO<sub>2</sub>Nの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を図10に示す。図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。図11に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液 0.200dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化をに示す。光源は300Wキセノンランプを用い、420nm以下の波長光をカットする波長フィルタ

一を通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、図12に上記材料0.2gを0.01mol/dm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液0.200dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。図より、上記材料は420nm以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。以上のことから、SrTaO<sub>2</sub>Nは420nm以上の波長を有する可視光でプロトンを水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。

【0015】因みに、アンモニア気流中で処理をしないSrとTaの複合酸化物Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に白金助触媒を担持させたものは、可視光下において前記酸素の一部を窒素で置き換えた光触媒と同様の条件の下で反応を試みたが水素も酸素も生成しなかった。このことから、Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の酸素の一部を窒素に置き換えたことにより、可視光活性を持ち、かつ光反応条件において置換前の元の安定性が維持された構造の化合物の生成が推測される。該化合物中のN含有量はSrTaO<sub>2</sub>Nの整数比を含め、多少の増減の幅がある。

#### 【0016】実施例4

塩化タンタルTaCl<sub>5</sub> 9.57gとメタノールCH<sub>3</sub>OH150gを混合し溶解させ、これにエチレングリコールHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH150gとクエン酸H<sub>3</sub>COOCCH<sub>2</sub>C(OH)(COOH)CH<sub>2</sub>COOH80.00gを添加させ室温で完全に溶かしきった。炭酸バリウムBaCO<sub>3</sub> 5.54gを添加して403Kで攪拌しながら溶解させた。さらに、623Kで熱処理を行い炭化させた後、大気中923Kで2時間熱処理を行いBaとTaの複合酸化物前駆体を得た。この前駆体を、流速1dm<sup>3</sup>/分のアンモニアNH<sub>3</sub>気流中下、昇温速度1K/分で1123Kまで昇温した後、この温度で20時間保ち、その後He気流中下で室温まで急冷することにより材料BaとTaを含むオキシナイトライドを合成した。助触媒であるPtはテトラアンミンジクロロ白金Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を湯浴上で上記材料に含浸させ、更に573Kで2時間の水素還元によって担持した、助触媒の含浸量は、0.1~5wt%の範囲で変更できる。

【0017】焼成後の材料のX線回折を図13に示す。図中の回折ピークはすべてBaTaO<sub>2</sub>Nに帰属され、BaTaO<sub>2</sub>Nの生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を図14に示す。図より、上記材料は600nmまでの可視光を吸収することがわかった。図15に上記の通り白金3wt%担持した材料0.2gを10vol.%メタノール水溶液0.200dm<sup>3</sup>に懸濁し、420nm以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は300Wキセノンランプを用い、420nm以下の波長光をカットする波長フィルターを通すことにより、420nm以上の可視光を照射した。図に示されるように、上記材料は420nm以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できること

がわかった。また、図 16 に上記材料 0.2g を 0.01mol $\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  水溶液 0.200 $\text{dm}^3$  に懸濁し、420nm 以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。図より、上記材料は 420nm 以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。

【0018】以上のことから、 $\text{BaTaO}_2\text{N}$  は 420nm 以上の波長を有する可視光でプロトン在水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。因みに、アンモニア気流中で処理をしない Ba と Ta の複合酸化物  $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  に白金助触媒を担持させたものは、可視光下において前記酸素の一部を窒素で置き換えた光触媒と同様の条件の下で反応を試みたが水素も酸素も生成しなかった。このことから、 $\text{Ba}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  の酸素の一部を窒素に置き換えたことにより、可視光活性を持ち、かつ光反応条件において置換前の元の安定性が維持された構造の化合物の生成が推測される。該化合物中の N 含有量は  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  の整数比を含め、多少の増減の幅がある。

#### 【0019】実施例 5

塩化ニオブ  $\text{NbCl}_5$  14.29g とメタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  150g を混合し溶解させ、これにエチレングリコール  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  150g とクエン酸  $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$  80.00g を添加させ室温で完全に溶かしきった。炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  5.30g を添加して 403K で攪拌しながら溶解させた。さらに、623K で熱処理を行い炭化させた後、大気中 923K で 2 時間熱処理を行い Ca と Nb の複合酸化物前駆体を得た。この前駆体を、流速 1 $\text{dm}^3$ /分のアンモニア  $\text{NH}_3$  気流中下、昇温速度 1K/分で 1223K まで昇温した後、この温度で 20 時間保ち、その後 He 気流中下で室温まで急冷することにより材料 Ca と Nb を含有するオキシナイトライドを合成した。

【0020】助触媒である Pt はテトラアンミンジクロロ白金  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  を湯浴上で上記材料に含浸させ、更に 573K で 2 時間の水素還元によって担持した、助触媒の含浸量は、0.1~5wt% の範囲で変更できる。焼成後の材料の X 線回折を図 17 に示す。図中の回折ピークはすべて  $\text{CaNbO}_2\text{N}$  に帰属され、 $\text{CaNbO}_2\text{N}$  の生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を図 18 に示す。図より、上記材料は 630nm までの可視光を吸収することがわかった。図 19 に上記の通り白金 3wt% 担持した材料 0.2g を 10vol.% メタノール水溶液 0.200 $\text{dm}^3$  に懸濁し、420nm 以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は 300W キセノンランプを用い、420nm 以下の波長光をカットする波長フィルターを通すことにより、420nm 以上の可視光を照射した。

【0021】図に示されるように、上記材料は 420nm 以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、図 20 に上記材料 0.2g を 0.01mol $\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  水溶液 0.200 $\text{dm}^3$  に懸濁し、420nm 以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変

化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。図より、上記材料は 420nm 以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。以上のことから、 $\text{CaNbO}_2\text{N}$  は 420nm 以上の波長を有する可視光でプロトン在水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。因みに、アンモニア気流中で処理をしない Ca と Nb の複合酸化物  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  に白金助触媒を担持させたものは、可視光下において前記酸素の一部を窒素で置き換えた光触媒と同様の条件の下で反応を試みたが水素も酸素も生成しなかった。このことから、 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の酸素の一部を窒素に置き換えたことにより、可視光活性を持ち、かつ光反応条件において置換前の元の安定性が維持された構造の化合物の生成が推測される。該化合物中の N 含有量は  $\text{CaNbO}_2\text{N}$  の整数比を含め、多少の増減の幅がある。

#### 【0022】実施例 6

チタンイソプロポキシド  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  5.68g とエチレングリコール  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  98.81g を混合し、硝酸ランタン・6水和物  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  8.66g を添加して攪拌することにより室温で溶解させた。これにクエン酸  $\text{HOOCC}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$  76.49g とメタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  102.0g を加えて 403K で攪拌しながら溶解させた。さらに、623K で熱処理を行い炭化させた後、大気中 923K で 2 時間熱処理を行い La と Ti の複合酸化物前駆体を得た。この前駆体を、流速 1 $\text{dm}^3$ /分のアンモニア  $\text{NH}_3$  気流中下、昇温速度 1K/分で 1223K まで昇温した後、この温度で 15 時間保ち、その後 Ar 気流中下で室温まで急冷することにより材料 Ti と La を含有するオキシナイトライドを合成した。白金の上記材料への担持は、0.1mol $\text{dm}^{-3}$  のテトラアンミンジクロロ白金  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  溶液 0.00357 $\text{dm}^3$  (Pt 7wt%) を上記材料 0.3g に湯浴上で含浸させ、水分を蒸発させ更に 573K で 2 時間の水素還元処理によって行った。

【0023】焼成後の材料の X 線回折を図 21 に示す。図中の回折ピークはすべて  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  に帰属され、 $\text{LaTiO}_2\text{N}$  の生成が確認された。上記材料の紫外・可視吸収を図 22 に示す。図より、上記材料は 600nm までの可視光を吸収することがわかった。図 23 に上記の通り白金 7wt% 担持した材料 0.2g を 10vol.% メタノール水溶液 0.310 $\text{dm}^3$  に懸濁し、400nm 以上の可視光を照射したときの、水素生成量の経時変化を示す。光源は 450W 高圧水銀灯を用い、亜硝酸ナトリウム水溶液のフィルターを通すことにより、400nm 以上の可視光を照射した。

【0024】図に示されるように、上記材料は 400nm 以上の可視光照射下でメタノール水溶液から水素を定常的に生成できることがわかった。また、図 24 に上記材料 0.2g を 0.01mol $\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  水溶液 0.310 $\text{dm}^3$  に懸濁し、400nm 以上の可視光を照射したときの、酸素生成量の経時変化を示す。反応は上記と同様の条件で行った。図より、上記材料は 400nm 以上の可視光照射下で硝酸銀水溶液から酸素を生成できることがわかった。以上のことから、

LaTiO<sub>2</sub>Nは400nm以上の波長を有する可視光でプロトン水を水素に還元、及び水を酸素に酸化する能力を有することが確認された。因みに、アンモニア気流中で処理をしないLaとTiの複合酸化物に白金助触媒を担持させたものは、可視光下において前記酸素の一部を窒素で置き換えた光触媒と同様の条件の下で反応を試みたが水素も酸素も生成しなかった。このことから、Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の酸素の一部を窒素に置き換えたことにより、可視光光活性を持ち、かつ光反応条件において置換前の元の安定性が維持された構造の化合物の生成が推測される。該化合物中のN含有量はLaTiO<sub>2</sub>Nの整数比を含め、多少の増減の幅がある。

【0025】本発明におけるオキシナイトライドは電子供与犠牲剤（メタノール）、電子受容犠牲剤（硝酸銀）の存在下、可視光照射によってそれぞれ水素と酸素を生成できる光触媒である。これは本発明のオキシナイトライドが可視光照射下で水を完全分解する可能性を有することを示している。電子とホールの再結合サイトとなる格子欠陥の除去、最適な水素生成助触媒及び水の酸化助触媒の添加によって、電子とホールの電荷分離効率を高めれば本発明のオキシナイトライドは可視光で水を全分解する光触媒になりうる。

#### 【0026】

【発明の効果】以上述べたように、本発明で得られた光触媒は地表に到達する太陽光の大部分を占める可視光で作動するものであり、太陽光で光触媒反応を行うことによって化合物を生産することができる。更に上記光触媒は実施例に示されるように可視光で水を水素と酸素に分解する能力を有するため、太陽光を次世代エネルギーとしての水素に変換する光触媒として有望である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 LaTaON<sub>2</sub>のX線回折パターン

【図2】 LaTaON<sub>2</sub>の紫外・可視吸収スペクトル

【図3】 白金3wt%担持したLaTaON<sub>2</sub>の10容量%メタノール水溶液からの水素生成（420nm以上の可視光下）

【図4】 白金3wt%担持したLaTaON<sub>2</sub>の0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成（420nm以上の可視光下）

【図5】 CaTaO<sub>2</sub>NのX線回折パターン

【図6】 CaTaO<sub>2</sub>Nの紫外・可視吸収スペクトル

【図7】 白金3wt%担持したCaTaO<sub>2</sub>Nの10

容量%メタノール水溶液からの水素生成（420nm以上の可視光下）

【図8】 白金3wt%担持したCaTaO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成（420nm以上の可視光下）

【図9】 SrTaO<sub>2</sub>NのX線回折パターン

【図10】 SrTaO<sub>2</sub>Nの紫外・可視吸収スペクトル

【図11】 白金3wt%担持したSrTaO<sub>2</sub>Nの10容量%メタノール水溶液からの水素生成（420nm以上の可視光下）

【図12】 白金3wt%担持したSrTaO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成（420nm以上の可視光下）

【図13】 BaTaO<sub>2</sub>NのX線回折パターン

【図14】 BaTaO<sub>2</sub>Nの紫外・可視吸収スペクトル

【図15】 白金3wt%担持したBaTaO<sub>2</sub>Nの10容量%メタノール水溶液からの水素生成（420nm以上の可視光下）

【図16】 白金3wt%担持したBaTaO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成（420nm以上の可視光下）

【図17】 CaNbO<sub>2</sub>NのX線回折パターン

【図18】 CaNbO<sub>2</sub>Nの紫外・可視吸収スペクトル

【図19】 白金3wt%担持したCaNbO<sub>2</sub>Nの10容量%メタノール水溶液からの水素生成（420nm以上の可視光下）

【図20】 白金3wt%担持したCaNbO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成（420nm以上の可視光下）

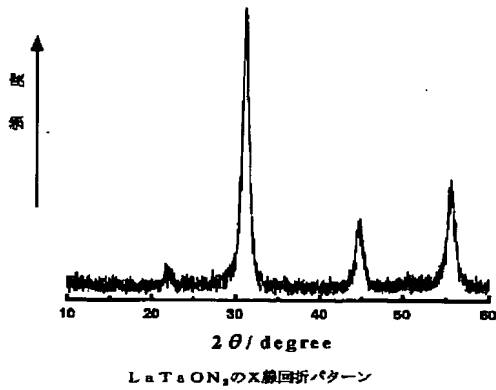
【図21】 LaTiO<sub>2</sub>NのX線回折パターン

【図22】 LaTiO<sub>2</sub>Nの紫外・可視吸収スペクトル

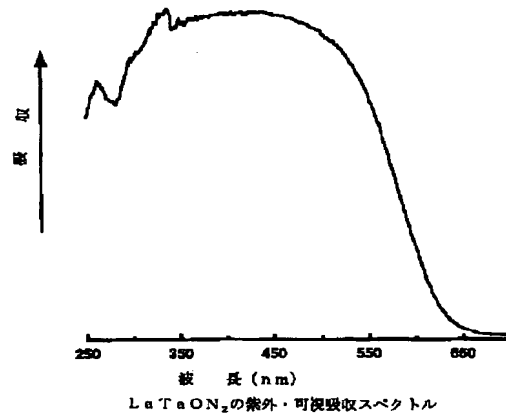
【図23】 白金7wt%担持したLaTiO<sub>2</sub>Nの10容量%メタノール水溶液からの水素生成（420nm以上の可視光下）

【図24】 白金7wt%担持したLaTiO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成（420nm以上の可視光下）

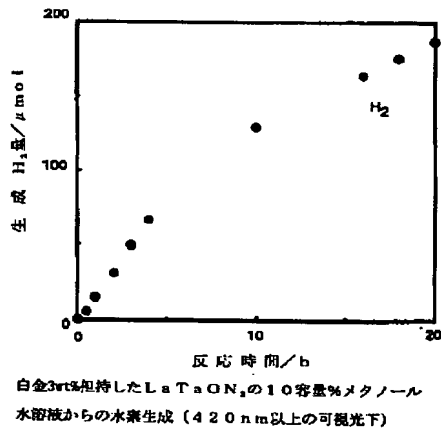
【図1】



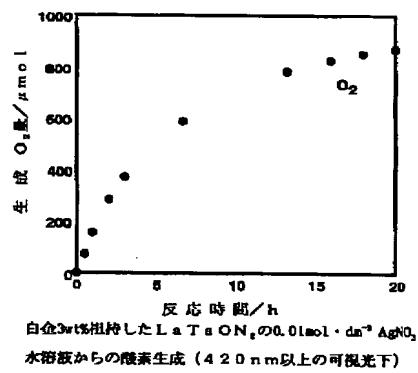
【図2】



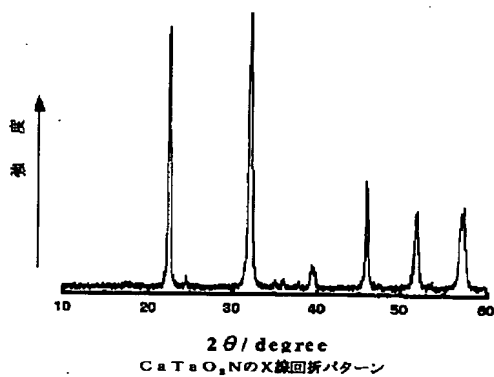
【図3】



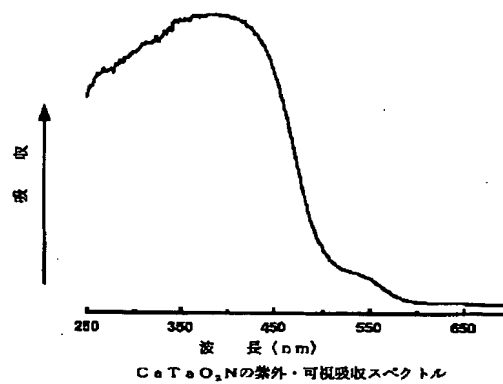
【図4】



【図5】

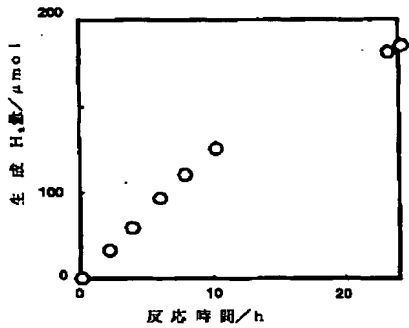


【図6】



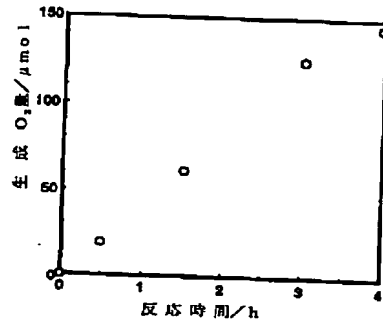


【図7】



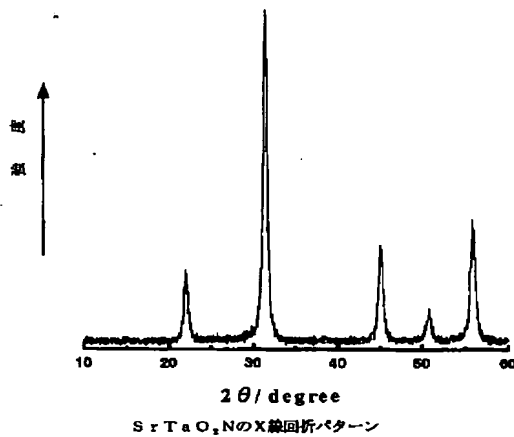
白金3wt%担持したSrTaO<sub>2</sub>Nの10容量%メタノール水溶液からの水素生成 (420nm以上の可視光下)

【図8】

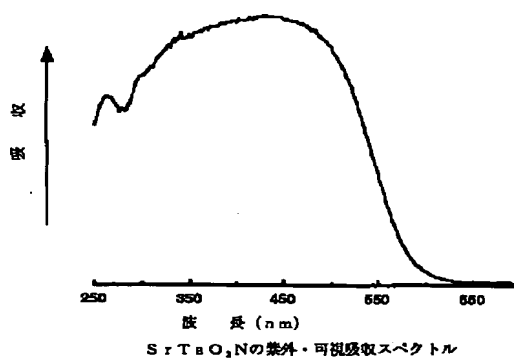


白金3wt%担持したSrTaO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成 (420nm以上の可視光下)

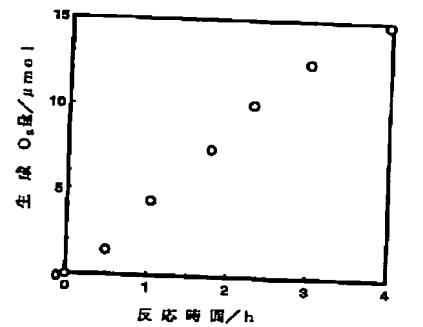
【図9】



【図10】

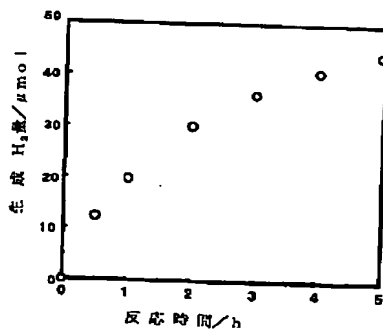


【図16】



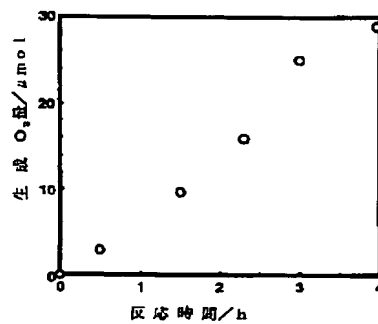
白金3wt%担持したBaTaO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成 (420nm以上の可視光下)

【図11】



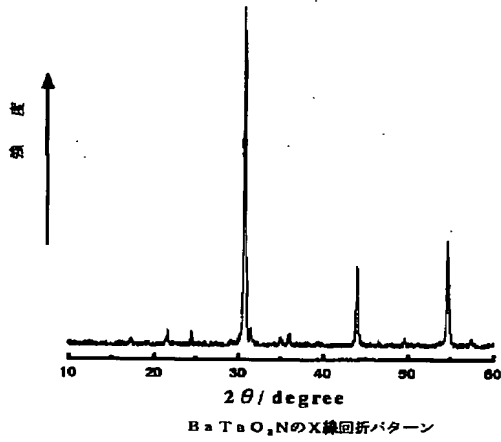
白金3wt%担持したSrTaO<sub>2</sub>Nの10容量%メタノール水溶液からの水素生成 (420nm以上の可視光下)

【図12】

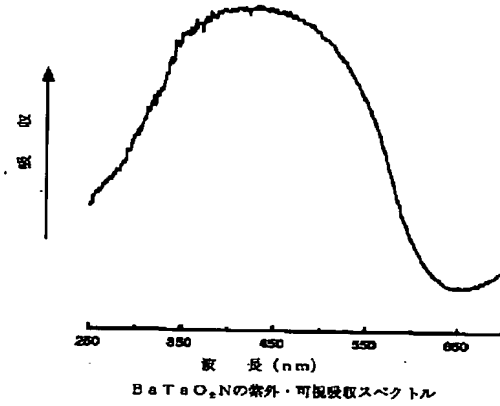


白金3wt%担持したSrTaO<sub>2</sub>Nの0.01mol・dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>水溶液からの酸素生成 (420nm以上の可視光下)

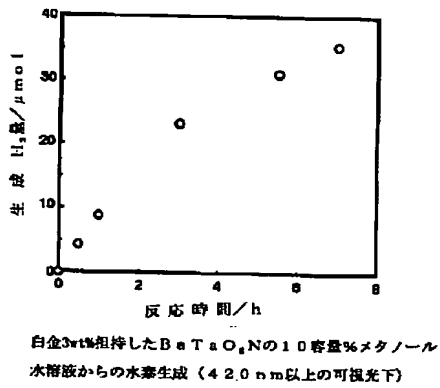
【図13】



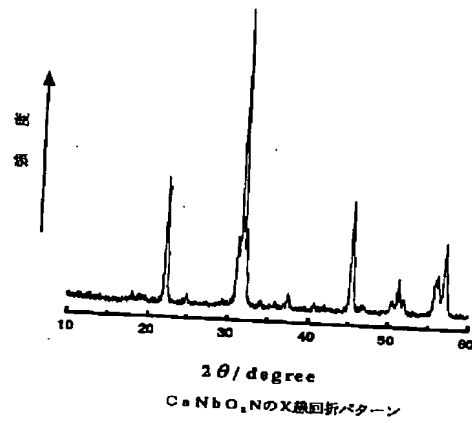
【図14】



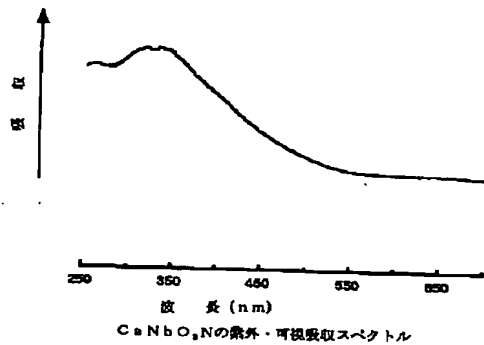
【図15】



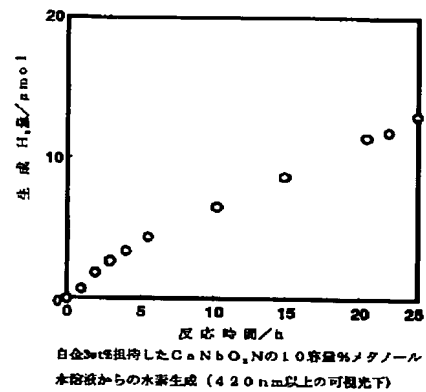
【図17】



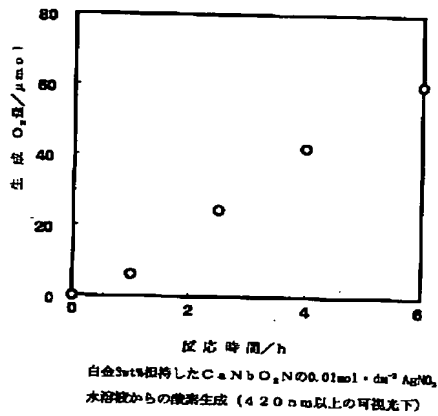
【図18】



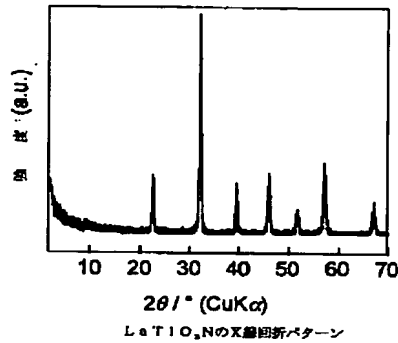
【図19】



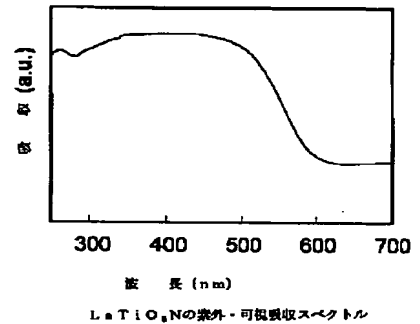
【図20】



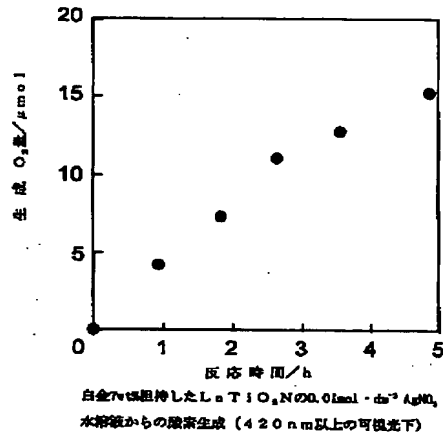
【図21】



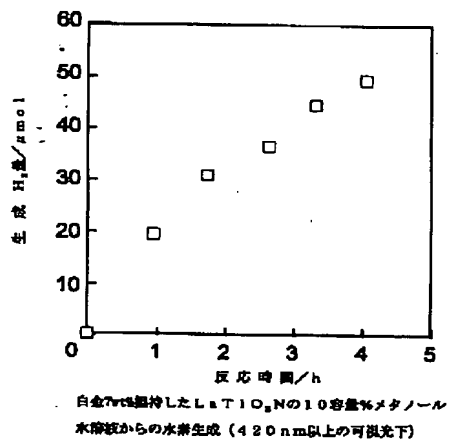
【図22】



【図24】



【図23】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 淳子  
神奈川県横浜市緑区長津田町4259 東京工  
業大学 資源化学研究所内

Fターム(参考) 4G047 CA05 CA06 CA07 CA08 CB06  
CC03 CD03  
4G069 AA02 AA08 AA09 BC01A  
BC08A BC09A BC09B BC09C  
BC12A BC12B BC12C BC13A  
BC13B BC13C BC15A BC42A  
BC42B BC42C BC50A BC50B  
BC50C BC51A BC55A BC55B  
BC55C BC56A BC56B BC56C  
BC75A BC75B BC75C CC33  
DA06 FB14